

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-155776

(43)Date of publication of application : 28.05.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/58

(21)Application number : 02-282163

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1990

(72)Inventor : OZAKI YOSHIYUKI  
KITAGAWA MASAKI  
MORITA TERUYOSHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a battery having a high voltage and a high capacity by forming negative electrode by use of a compound carbonic material consisting of both a graphite material obtained by carrying out heat treatment on coke and a vapor phase growing-related carbon fiber.

**CONSTITUTION:** Paste obtained by mixing acetylene black, graphite and a fluororesin-related binding agent into Co O<sub>2</sub> synthesized by mixing Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Co CO<sub>3</sub> is applied and dried on both surfaces of an aluminum foil so as to form a positive electrode plate having the thickness of 0.19mm. Meanwhile, a negative electrode plate can be formed in such a way that coke obtained by carrying out heat treatment at 2800° C and VGCF obtained by carrying out heat treatment at 2200° C are mixed, that 10 weight part of fluororesin-related binding agent is mixed into 100 weight part of this carbonic material, and that it is suspended in an aqueous solution of carboxymethyl cellulose so as to form a paste condition. After this paste is applied to both surfaces of a copper foil having the thickness of 0.02mm and dried, an electrode plate having the thickness of 0.20mm, the width of 40mm and the length of 270mm can be formed by means of rolling. By constituting a battery by use of such a positive electrode plate and a negative electrode plate, the battery having a high voltage and a high capacity can be obtained.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-155776

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 10/40  
4/02  
4/58

識別記号

庁内整理番号

Z 8939-4K  
Z 8939-4K  
Z 8222-4K

⑥公開 平成4年(1992)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑦発明の名称 非水電解液二次電池

⑧特 願 平2-282163

特 願 平2-

⑨出 願 平2(1990)10月19日

出 願 平2(1)

⑩発 明 者 尾崎 義幸	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑪発 明 者 北川 雅規	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑫発 明 者 守田 彰克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑬出 願 人 松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑭代 理 人 弁理士 小鋤治 明	外2名	小鋤治 明 外2名

## 明細書

## 1、発明の名称

非水電解液二次電池

## 2、特許請求の範囲

(1) リチウム含有複合酸化物からなる正極と、  
非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水  
電解液二次電池において；

前記負極はコーカスを熱処理した黒鉛質材料と  
気相成長系炭素繊維とからなる複合炭素材であることを  
特徴とする非水電解液二次電池。

(2) 上記複合炭素材における気相成長系炭素繊  
維の混合比は、上記黒鉛質材料に対して重量比で  
20%以下である特許請求の範囲第1項記載の非  
水電解液二次電池。

(3) 上記黒鉛質材料は、X線広角回折法による  
002面の面間隔(d002)が3.40Å以下  
であり、上記気相成長系炭素繊維は、(d002)  
が3.45Å以下である特許請求の範囲第1項ま  
たは第2項記載の非水電解液二次電池。

(4) 上記正極は、LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、

あるいはこれらのLiCoO<sub>2</sub>およびLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の一部を他の元  
素で置換した複合酸化物の中から選ばれる少なく  
とも1つである特許請求の範囲第1項記載の非水  
電解液二次電池。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野と本発明の効果

本発明は、非水電解液二次電池、詳しくは小  
形、軽量の新規な二次電池に関するもの。  
従来の技術では、主にアルカリ二次電池であったが、  
近年、民生用電子機器のボーメタル化、コードレス化が急速に進んでいたためにこれらに適して駆動用  
電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度  
を有する二次電池への要望も高まっている。この  
ような観点から、非水系二次電池、特にリチウム  
二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度  
を有する電池としてその期待は大きく、開発が急  
がれています。

従来、リチウム二次電池の正極活性物質には、二  
酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタン  
などが用いられていました。これらの正極と、リチウ

ム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池では、充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活性物質と電解液の副反応といった課題が二次電池化への大きな障害となっている。更には、高率充放電特性や過放電特性においても満足するものが見い出されていない。また昨今、リチウム電池の安全性が厳しく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においては安全性の確保が非常に困難な状態にある。

一方、層状化合物のインターライション反応を利用した新しいタイプの電極活性物質が注目を集めしており、古くから黒鉛層間化合物が二次電池の電極材料として用いられている。特に、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ イオン等のアニオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は正極として用いられ、一方、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 等のカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物は負極として考えられている。しかしカチオンを取りこんだ黒鉛層間化合物

は極めて不安定であり、天然黒鉛や人造黒鉛を負極として用いた場合、通常は電池としての安定性に欠けると共に容量も低い。更には電解液の分解を伴うために、リチウム負極の代替となり得るものではなかった。

最近になって、各種炭化水素あるいは高分子材料を炭素化して得られた凝黒鉛材料のカチオンドープ体が負極として有効であり、利用率が比較的高く電池としての安定性に優れることができた。そしてこれを用いた小形、軽量の二次電池について盛んに研究が行われている。

一方、炭素材料を負極に用いることに伴い、正極活性物質としては、より高電圧を有し、かつLi<sup>+</sup>を含む化合物である $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、あるいはこれらのCo<sup>+</sup>およびMn<sup>+</sup>の一部を他の元素、例えばFe<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup>、Ni<sup>+</sup>、Mn<sup>+</sup>などで置換した複合酸化物を用いることが提案されている。

#### 発明が解決しようとする課題

前述のようなある程度の乱層構造を有した凝黒鉛材料を負極材に用いた場合、リチウムの吸収お

よび放出量を求めたところ、100~150mAh/g carbonの容量しか得られず、また充放電に伴う炭素種の分極が大きくなる。

従って、例えば $\text{LiCoO}_2$ などの正極と組み合わせた場合、満足のいく容量、電圧を得ることは困難である。一方、高結晶性の黒鉛材料を負極材に用いた場合、充電時に黒鉛電極表面で電解液の分解によるガス発生が起こり、リチウムのインターライション反応は進みにくいうことが報告されている。しかしコークスの高温焼成体などは、ガス発生は伴うものの比較的高容量(200~250mAh/g)を与えることが見いだされている。しかしながら充放電に伴い黒鉛のC軸方向の膨脹および収縮が大きいために成形体が膨潤し、元の形状を維持できなくなる。従って、サイクル特性に問題がある。また、黒鉛電極は電解液との濡れ性が悪いために、初期充電時には反応が不均一となり、リチウムのすべてはインターライントされずに部分的に電極表面上に金属リチウムの析出が見られるといった問題点があった。

本発明は、上記のような従来の問題を解消し、高電圧、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

#### 課題を解決するための手段

これらの課題を解決するため本発明は、負極にコークスを熱処理した黒鉛質材料と気相成長系炭素繊維(以下VGCFと略す。)からなる複合炭素材を用いることによって、充放電に伴う成形体の膨潤、破壊を防ぐと共に、電極の濡れ性を向上させたものである。

一般に、化学的に黒鉛層間にインターライントされ得るリチウムの量は、炭素6原子に対しリチウム1原子が挿入された第1ステージの黒鉛層間化合物 $\text{C}_6\text{Li}$ が上限であると報告されており、その場合活性物質は372mAh/gの容量を持つことになる。上述のような凝黒鉛材料を用いた場合、黒鉛の層状構造が未発達のためにインターライントされ得るリチウム量は少なく、また充放電反応は金属リチウムに対して貴な1.0V付

近の電位で進行するために負極材料として適するものではなかった。コークスの高温焼成体を負極に使用した場合、初期 200 ~ 250 mAh/g の容量を有することがわかっているが、成形体が膨潤するためにサイクルに伴う容量劣化が大きくなる。また電解液との濡れ性が悪い。一方、VGCF を負極に用いた場合、成形体の膨潤はほとんど見られず、濡れ性も良好である。ところが、コークスなどの他の炭素材に比べ高密度が非常に小さいために、実施例で示すような長尺式の芯材にカーボンペーストを塗着する極板を考えた場合、充填量（充填密度）が極端に小さくなってしまう。従って、電池としての容量が少なくなる。そこで本発明者らは両者の特長を生かし、複合炭素材とすることにより上述の問題点を解決した。

その場合、コークスの高温焼成体と VGCF の混合比が重要であり、VGCF の添加量は 5 重量 % 以上 20 重量 % 以下が良く、更に好ましくは 5 重量 % 以上 10 重量 % 以下である。5 重量 % 未満では VGCF の効果を生かすことができず、サイク

ル特性が悪くなる。また 20 重量 % を越えた場合、炭素材の極板充填密度が減少して電池としての容量が低下する。また本発明で用いる黒鉛材および VGCF はいずれもその黒鉛化度が重要な因子であり、002 面の面間隔 (d002) がそれぞれ 3.40 Å, 3.45 Å 以下であることが要求される。上記以上の面間隔を有する炭素材を用いた場合、他の炭素極の分極が大きくなる。

一方、正極にはリチウムイオンを含む化合物である LiCoO<sub>2</sub> や LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、更には両者の Co あるいは Mn の一部を他の元素、例えば Co, Mn, Fe, Ni, などで置換した複合酸化物が使用できる。上記複合酸化物は、例えばリチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じて混合、焼成することによって容易に得ることができる。勿論他の原料を用いた場合においても同様に合成できる。

通常その焼成温度は 650 ℃ ~ 1200 ℃ の間で設定される。

電解液、セバレータについては特に限定されるものではなく、従来より公知のものが何れも使用できる。

#### 作用

本発明によるコークスの高温焼成体と VGCF との複合炭素材は、両者の特長を生かしたものである。

VGCF はカーボンブラックなどと同様に炭化水素を気相中で熱分解することによって生成した炭素繊維であるため、電解液との濡れ性が良好である。また炭素/炭素繊維の複合材料は一般に構造材料としての炭素材料を考えた場合、高強度、高弾性率を有する材料として広く用いられており、本発明においてはこの考え方を電池の電極材料に応用したものである。その結果、充放電に伴う極板の膨潤、破壊を複合炭素材を用いることによって防ぎ、更に極板の濡れ性を向上させることができた。従って、リチウム含有複合酸化物からなる正極と組み合わせることによって高電圧、高容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を得るこ

とが可能となる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を詳しく述べる。  
第 1 図に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において 1 は耐有機電解液性ステンレス鋼板を加工した電池ケース、2 は安全弁を設けた封口板、3 は絶縁パッキングを示す。4 は極板群であり、正極および負極がセバレータを介して複数回巻き取れて収納されている。そして上記正極からは正極リード 5 が引き出されて封口板 2 に接続され、負極からは負極リード 6 が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。7 は絶縁リングで極板群の上下部にそれぞれ設けられている。以下正、負極板、電解液等について詳しく説明する。

正極は Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を混合し、900 ℃で 10 時間焼成して合成した LiCoO<sub>2</sub> の粉末 100 重量部に、アセチレンブラック 3 重量部、グラファイト 4 重量部、フッ素樹脂系接着剤 7 重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水浴

液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.19mm、幅40mm、長さ250mmの極板とした。

負極は2800°Cの熱処理を施したコークス( $d_{002} = 3.38\text{ \AA}$ )と2200°Cの熱処理を施したVGCF( $d_{002} = 3.42\text{ \AA}$ )を表1に示すような混合比で混合し、炭素材100重量部に、フッ素樹脂系接着剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.20mm、幅40mm、長さ270mmの極板とした。

そして正、負極板それぞれにリードを取りつけ、厚さ0.025mm、幅46mm、長さ700mmのポリプロピレン製のセバレータを介して巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収納した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチ

ウムを1モル/ℓの割合で溶解したものを用いた。

そしてこの電池を封口する前に充放電操作を行い、発生したガスを真空中で充分に脱気した後封口し、試験電池とした。

そしてこれらの試験電池を充放電電流100mA・h、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。そのサイクル特性の比較を第2図に示した。VGCFを用いない電池1では初期の容量は500mA・h以上と大きいが、サイクルに伴う容量劣化が著しい。一方、VGCFを5重量%あるいは10重量%混合した電池2および電池3では高容量を維持したままサイクルに伴う容量劣化が極めて少ないことがわかる。VGCFが25重量%および100重量%の電池4、電池5においては、サイクル特性は良好であるものの、容量が極端に小さくなってしまう。これはVGCFが支配的になったために、合剤の充填量が減少したことによるものである。平均放電電圧はいずれの場合も約3.7Vであった。

表 1

	コーカスに対する VGCFの重量比(重量%)	合剤の充填量 g/面積
電池1	0	2.6
電池2	5	2.5
電池3	10	2.4
電池4	25	1.9
電池5	100	1.5

また同一条件で構成した試験電池1～5を封口後、1サイクル目の充電終了後に試験を中止し、電池を分解して負極板を観察した。その結果、電池1では極板と電解液の濡れが不充分であり、中心部分に全く濡れておらず未反応の部分が存在し、その周辺に若干の金属リチウムの析出が観察された。電池2～5では極板の濡れは充分であり、均一に反応しており、リチウムの析出など目立った変化は認められなかった。

#### 比較例1

実施例において、VGCFの代わりに市販のアセチレンブラック( $d_{002} = 3.48\text{ \AA}$ )を5重量%混合した複合炭素材を負極材に用いた以外は全く実施例と同一条件で構成を行い、比較例1の電池とした。

#### 比較例2

実施例において、VGCFの熱処理温度を1200°C( $d_{002} = 3.55\text{ \AA}$ )とし、5重量%混合した以外は全く実施例と同一条件で構成を行い比較例2の電池とした。

比較例1および2の電池を実施例と同一条件で充放電試験を行った。いずれの場合も極板の濡れ性は良好であったが、容量が400mAh以下と小さくなり、平均放電電圧が3.5Vと低くなかった。これはアセチレンブラックおよびV G C F (1200℃処理品)の黒鉛化度が不充分であることに起因する。

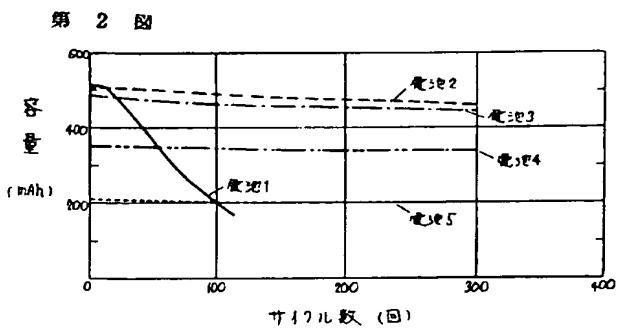
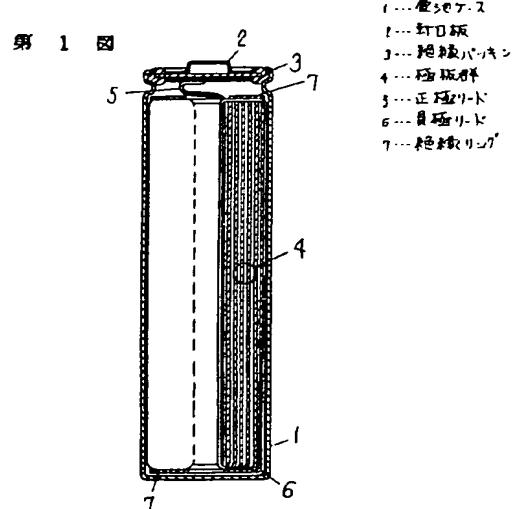
#### 発明の効果

以上の説明から明らかのように、負極にコークスの高温焼成体と気相成長系炭素繊維とからなる複合炭素材を用いた本発明による非水電解液二次電池は、高電圧、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができるという効果がある。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図、第2図はサイクル特性の比較を示す図である。

1…電池ケース、2…封口板、3…絶縁パッキン、4…極板群、5…正極リード、  
6…負極リード、7…絶縁リング



6…負極リード、7…絶縁リング、8…電池ケース、9…リチウム金属、10…電解液。  
代理人の氏名 弁理士 小銀治 明 ほか2名

### 手続補正書

平成3年6月5日

特許庁長官殿

#### 1 事件の表示

昭和2年特許願 第282163号  
平成

#### 2 発明の名称

非水電解液二次電池

#### 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 谷井昭雄

#### 4 代理人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏名 (7242) 弁理士 小銀治 明  
(ほか2名)  
〔連絡先 電話(03)434-9471 知的財産権センター〕

#### 5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄  
明細書の図面の簡単な説明の欄



⑥ 補正の内容

- (1) 明細書の第2頁第8行の「ニッケル電池」を  
「ニッケル電池」に補正します。
- (2) 同第16頁第1行～第16頁第2行の「、8…  
…電池～10……電解液」を削除します。